

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11273683 A**

(43) Date of publication of application: **08 . 10 . 99**

(51) Int. Cl

H01M 4/64
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: **10070620**

(22) Date of filing: **19 . 03 . 98**

(71) Applicant: **FURUKAWA ELECTRIC CO
LTD:THE FURUKAWA CIRCUIT
FOIL KK**

(72) Inventor: **TANI TOSHIO
OGURO RYOICHI**

**(54) COPPER FOIL FOR NEGATIVE ELECTRODE
CURRENT COLLECTOR OF NONAQUEOUS
SOLVENT SECONDARY BATTERY AND ITS
MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide copper foil for the negative electrode current collector of a nonaqueous solvent secondary battery having a large battery capacity when discharged for the first time and being excellent in charge/discharge cycle life, particularly an Li ion secondary battery, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: This copper foil has the inverse number (1/C) of an electric double layer capacity on at least one side of the copper foil being 0.1 to 0.3 cm²/μF, and is manufactured by dipping either degreased rolled copper coil or electrolytic copper foil, which is water washed and dried after electrolytic foiling, either in a solution obtained by dissolving at least triazoles in a solvent or in an aqueous solution obtained by dissolving in water at least one kind selected from the group consisting of chromium trioxide, chromates, and bichromates.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273683

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 4/64

H 0 1 M 4/64

A

4/02

4/02

D

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-70620

(22) 出願日

平成10年(1998)3月19日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71) 出願人 591056710

古河サーキットフォイル株式会社

東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9

(72) 発明者 谷 俊夫

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 小黒 了一

栃木県今市市荊沢601番地-2 古河サー

キットフォイル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 長門 侃二

(54) 【発明の名称】 非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 初回充電時の電池容量が大きく、充放電サイクル寿命も優れている非水溶媒二次電池、とりわけLiイオン二次電池の負極集電体用の銅箔とその製造方法を提供する。

【解決手段】 この銅箔は、少なくとも片面における電気二重層容量の逆数 ($1/C$) が $0.1 \sim 0.3 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ であり、また脱脂後の圧延銅箔または電解製箔後に水洗・乾燥した電解銅箔を、少なくともトリアゾール類を溶媒に溶解して成る溶液または三酸化クロム、クロム酸塩、重クロム酸塩の群から選ばれる少なくとも1種を水に溶解して成る水溶液に浸漬して製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも片面における電気二重層容量の逆数(1/C)が、 $0.1 \sim 0.3 \text{ cm}^2 / \mu\text{F}$ であることを特徴とする非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔。

【請求項2】 両面の表面粗さが、JIS B 0601で規定する10点平均粗さ(Rz)で $2.5 \mu\text{m}$ 以下である請求項1の非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔。

【請求項3】 脱脂後の圧延銅箔、または、電解製箔後に水洗、ないしは水洗・乾燥処理を施して成る電解銅箔を、少なくともトリアゾール類を溶媒に溶解して成るpH5~8.5の溶液に浸漬することを特徴とする非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔の製造方法。

【請求項4】 脱脂後の圧延銅箔または電解製箔後に水洗・乾燥処理を施して成る電解銅箔を、三酸化クロム、クロム酸塩、重クロム酸塩の群から選ばれる少なくとも1種を水に溶解して成る水溶液に浸漬することを特徴とする非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔とその製造方法に関し、更に詳しくは、例えばジェリーロール型Liイオン二次電池の負極集電体として用いると、当該電池の充放電特性を向上させることができる銅箔とそれを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、各種の電気・電子機器の駆動電源としてはニッケル・カドミウム二次電池に代表される水系電解液を用いた二次電池が多用されている。しかしながら、水系電解液を用いた二次電池は、作動電圧がある一定値を超えると電解液が分解してしまうため、一般にその起電力は低く、またエネルギー密度も低く、例えば今後の需要増が予想される電気自動車用の電源のように高出力を長時間持続させる分野の電源としては問題がある。更に、例えばニッケル・カドミウム二次電池の場合には、カドミウムによる環境汚染の問題も懸念されている。

【0003】 このようなことから、最近では、非水電解液を用いた二次電池の研究開発が進められている。この非水電解液を用いた二次電池(以後、非水溶媒二次電池という)は、一般に、起電力は高く、またエネルギー密度も高いという特徴を備えており、その代表例としてLi二次電池が開発され、その実用化が進んでいる。このLi二次電池のうち、負極にLi箔を用いたものは充放電サイクル寿命が短く、短時間で電池容量は低下し、また安全性の点でも不安が残るとされ、結局、実用化には至っておらず、実用化されているのはLiイオン二次電池である。

【0004】 このLiイオン二次電池は、一般に、後述する正極と同じく後述する負極の間に電気絶縁性と保液性を備えたセパレータを介装して成る電極群を負極端子

も兼ねる電池缶の中に所定の非水電解液と一緒に收容し、前記電池缶の開口部を、正極端子を備えた封口板で絶縁性のガスケットを介して密閉した構造になっている、これはジェリーロール型構造とも呼ばれている。

【0005】 ここで、正極は、次のようにして製造されている。まず、正極活物質として機能する例えばLiCoO₂粉末と、例えばカーボンブラックや黒鉛粉末のような導電材と、例えばPVDFのような結着剤とを例えばN-メチルピロリドンのような非水溶媒で混練して所定組成の正極合剤ペーストを調製する。ついで、このペーストの所定量を、正極集電体として機能する例えばアルミニウム箔の両面に塗着し、乾燥したのちプレス成形して、所定厚みの正極シートを製造する。そして、その正極シートの所定箇所にリードが取り付けられて正極となる。

【0006】 一方、負極は次のようにして製造されている。まず、Liイオンの挿入(放電時)と脱離(充電時)のフィールドとして機能する例えば黒鉛粉末や無定形炭素粉末と、例えばPVDFのような結着剤とを例えばN-メチルピロリドンのような非水溶媒で混練して負極合剤ペーストを調製する。

【0007】 ついで、このペーストの所定量を負極集電体として機能する例えば銅箔の両面に塗着し、乾燥したのちプレス成形して所定厚みの負極シートにする。そして、その所定箇所にリードが取り付けられて負極となる。ここで、負極の集電体として一般に銅箔が採用されているのは次の理由による。すなわち、銅箔は導電性が優れているので集電能が高く、またその機械的強度も高いので電極群の製造時に取り扱いやすく、そして、充放電の過程で出入りするLiイオンとの間で合金を生成しないからである。更には、銅箔は低コストで薄膜にすることができ、かつ大容量電池の製造にとって必要な広幅な集電体であっても、それは電解銅箔として容易に製造できることも負極集電体として銅箔が採用される大きな理由である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、Liイオン二次電池を代表例とする非水溶媒二次電池に対しても、最近では、更なる高エネルギー密度化と充放電サイクル寿命の長期化への要望が強まり、それに対応すべく研究が進められている。このような動向の中で、負極集電体として銅箔を用いた場合の電池特性に関して、最近、次のようなことが問題となっている。

【0009】 第1の問題は、前記した負極合剤ペーストの組成が異なると、集電体として同一の仕様の銅箔を用いているにもかかわらず、組み立てられた電池の特性が異なってくるという事実である。第2の問題は、負極合剤ペーストの組成が同じである場合には、厚み以外の仕様が異なる銅箔を用いると同じく電池特性が異なってくるという事実である。

【0010】とくに、電池にとって最も重要な特性である充放電サイクル寿命特性と充電初期の電池容量は、負極集電体である銅箔の仕様によっては低下することもあり、このような問題を起こさない銅箔の提供が要求されている。本発明は、非水溶媒二次電池の負極集電体として銅箔を用いたときにおける当該銅箔の上記した問題を解決し、負極合剤ペーストの組成が変化した場合であっても、優れた充放電サイクル寿命特性と高い電池容量の保持を可能にする非水溶媒二次電池の負極集電体用電極とその製造方法の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記した目的を達成するために鋭意研究を重ねる過程で、最初に、銅箔の製箔工程に関する検討を加えた。まず、銅箔には、原料の溶解—インゴットの鑄造—インゴットの圧延—得られた圧延箔の焼鈍・均質化の工程を経て得られる圧延銅箔と、銅イオンを含む水溶液中で湿式電解して製箔する電解銅箔の2種類がある。そして、製箔後の銅箔は、その表面に例えば防錆油を薄く塗布して防錆皮膜とする防錆処理が施されたのち保管され、出荷に向けた待機状態に置かれている。

【0012】したがって、電池の負極製造時には、上記したような状態にある銅箔が負極集電体として製造ラインに供給され、その表面に負極合剤ペーストが塗着されることになる。ところで、上記した防錆皮膜は通常電気絶縁性である。そして、製造された負極の場合、銅箔の表面に担持されている負極合剤の中の導電材を媒介にして電池反応によって得られた電流が銅箔表面から集電されるのであるから、仮に防錆性の問題を捨象すれば、この防錆皮膜の存在は電池特性を阻害する因子になり、除去すべきことになる。

【0013】しかしながら、この防錆皮膜を除去したとしても、次のような問題がある。すなわち、製箔された銅箔はすべからずその表面が活性であって、その表面には、大気中や水中において厚みが10～50Å程度の電気絶縁性の酸化皮膜が容易に形成されてしまうことである。したがって、銅箔を負極集電体として使用する場合、当該銅箔の表面には、不可避的にある厚みの誘電体層が形成されていることになる。そして、その誘電体層の厚みの大小により、当該銅箔の集電能、ひいては電池特性は影響を受けるものと考えられる。

【0014】そこで、本発明者らは、上記した銅箔表面の誘電体層の厚みを確認する手段に付き探索した結果、電気二重層容量(C: μF)を測定し、一般に知られている次式:

$$A/C = A \cdot d + B \quad \cdots (1)$$

(dは銅箔表面に形成されている電気二重層の厚み、A、Bは定数)に基づいて当該誘電体層の厚みを把握できるということを着想した。

【0015】そして、本発明者らは、この誘電体層の厚

み(d)と電池特性との関係を調べて初回充電容量と充放電サイクル寿命の向上にとって適切な厚み(d)を把握し、更には銅箔の表面粗さも電池特性の向上にとって重要な因子であることを把握することにより、本発明を開発するに至った。すなわち、本発明の非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔は、少なくとも片面における電気二重層容量の逆数($1/C$)が、 $0.1 \sim 0.3 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ であることを特徴とし、両面の表面粗さが、JIS B 0601で規定する10点平均粗さ(Rz)で $2.5 \mu\text{m}$ 以下であることを好適とする。

【0016】また、本発明においては、脱脂後の圧延銅箔または電解製箔後に水洗・乾燥処理を施して成る電解銅箔を、少なくともトリアゾール類を溶媒に溶解して成るpH5～8.5の溶液に浸漬することを特徴とする非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔の製造方法、または、脱脂後の圧延銅箔または電解製箔後に水洗、ないしは水洗・乾燥処理を施して成る電解銅箔を、三酸化クロム、クロム酸塩、重クロム酸塩の群から選ばれる少なくとも1種を水に溶解して成る水溶液に浸漬することを特徴とする非水溶媒二次電池の負極集電体用銅箔の製造方法が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】まず、本発明の銅箔について説明する。この銅箔を製造するための素材は、圧延銅箔、電解銅箔のいずれであってもよい。電解銅箔の場合には、低コストで広幅なものを製箔できるので、電極面積を大きくすることが必要な例えば電気自動車用電池の負極集電体として使用することができる。

【0018】この銅箔の表面に形成されている誘電体層の厚みは、市販の直読式電気二重層容量測定器で銅箔表面の電気二重層容量を測定し、(1)式で示したように、その逆数値($1/C$)として算出される。本発明の銅箔においては、この $1/C$ 値が $0.1 \sim 0.3 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ の範囲内に設定される。 $1/C$ 値が $0.1 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ より小さい値として計測される誘電体層が形成される銅箔の場合は、負極集電体として実使用する前段における保管や搬送時に、表面の酸化や変色、スポット錆などが発生して使用不能になる。また $1/C$ 値が $0.3 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ より大きくなる銅箔は、負極集電体としての集電能を低めるとともに、セパレータを介した正極・負極合剤中で進行する Li イオンの吸蔵・脱離反応も低下させ、結局、電池の充放電サイクル寿命特性と初回充電時の電池容量を低下させることになる。

【0019】なお、上記誘電体層は、正常な銅箔表面の場合にも不可避的に成膜されている極めて薄い酸化皮膜と、後述する防錆処理時に前記酸化皮膜の上に形成される有機誘電体皮膜または無機誘電体皮膜との積層構造になっている。その場合、前記酸化皮膜だけの場合には、その $1/C$ 値は $0.05 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ 程度の値として計測される。

【0020】また、本発明の銅箔の表面粗さは、JIS B 0601で規定する10点平均粗さ(Rz)で2.5 μm 以下であることが好適である。そのような銅箔は、後述する防錆処理時に前記した誘電体皮膜を薄く均一な厚みで形成することができ、しかもその上に担持される負極合剤も均一となって負極全体としての集電能を高めることができ、もって電池の充放電サイクル寿命特性と初回充電時の電池容量が向上するからである。

【0021】この誘電体層は、一般に、銅箔の両面に形成されるが、電池の製造工程、負極としての形態や使用目的との関係で片面だけであってよい。しかしながら、ジェリーロール型構造の二次電池の正極、負極の場合には、いずれも各集電体の両面に活物質が担持された構造になっているので、負極集電体であるこの銅箔の場合には、その両面に上記したような誘電体層が形成されていることをもって好適とする。

【0022】なお、対象とする電池がジェリーロール型構造である場合には用いる銅箔の厚みは薄ければ薄いほど全体としての電極面積が大きくなり、また、上記した表面粗さを小さくできるので、高エネルギー密度化や充放電サイクル寿命特性にとって有利である。例えば、携帯用の電気・電子機器用の電池には、銅箔の厚みを20 μm 以下にすることが好ましく、また電気自動車用などの大型電池の場合でも50 μm 以下にすることが好ましい。

【0023】しかしながら、銅箔の厚みをあまり薄くすると、その機械的強度が低下し、またピンホールなども多くなってくるので、実使用に耐え得る銅箔としての厚みの下限は、通常、7 μm 程度にする。次に、本発明の銅箔の製造方法について説明する。まず、第1の製造方法は、脱脂後の圧延銅箔または電解銅箔後に水洗・乾燥処理を施して成る電解銅箔を、少なくともトリアゾール類を溶媒に溶解して成るpH5~8.5の溶液に浸漬することにより、既に形成されている酸化皮膜の上に更に有機誘電体皮膜を形成する方法である。

【0024】トリアゾール類としては、ベンゾトリアゾール(BTA)やトリルトリアゾール(TTA)などを好適例とするが、銅に対して防錆効果を有する各種の有機防錆材、チアゾール類、イミダゾール類、メルカプタン類、トルエタノールアミンなども使用することができる。用いる溶媒としては、水の外に、アルコール類や他の有機溶媒であってもよいが、形成される有機誘電体皮膜の均一性と量産時における厚み制御が行いやすく、また簡便であり、更には環境への影響などのことを考えると、脱イオン水を主体とする水であることが好ましい。

【0025】前記トリアゾール類の溶解濃度は、形成する有機誘電体皮膜の厚みや処理可能時間との関係で適宜に決められるが、通常、0.005~1重量%程度であればよい。また、溶液の温度は室温であればよいが、必要に応じては加温して使用してもよい。また、用いる溶

液のpH値は5~8.5に設定される。pH値が5より小さくなると、不可避免的に生成される酸化皮膜も溶解除去されやすくなり、安定な有機誘電体皮膜の形成を妨げる結果となり、また8.5より大きくなると酸化銅を生成させる可能性が高まり、酸化皮膜を更に厚く形成してかえって安定な有機誘電体皮膜の形成を妨げる結果になってしまうからである。

【0026】溶液への銅箔の浸漬時間は、トリアゾール類の溶解濃度や形成する有機誘電体皮膜の厚みとの関係で適宜に決められるが、通常、0.5~30秒程度であればよい。第2の製造方法は、脱脂後の圧延銅箔または電解銅箔後に水洗、ないしは水洗・乾燥処理を施して成る電解銅箔を、三酸化クロム、クロム酸塩、重クロム酸塩の群から選ばれる少なくとも1種を水に溶解して成る水溶液に浸漬することにより、既に形成されている酸化皮膜の上に更にクロムの水和酸化物を主体とする無機誘電体皮膜を形成する方法である。

【0027】ここで、クロム酸塩としては例えばクロム酸カリウムやクロム酸ナトリウムを好適とし、また重クロム酸塩としては例えば重クロム酸カリウムや重クロム酸ナトリウムを好適とする。そして、その溶解濃度は、通常、0.1~10重量%に設定され、また液温は室温~60℃程度でよい。水溶液のpH値は、酸性領域からアルカリ性領域まで格別限定されるものではないが、通常、1~12に設定される。

【0028】また、銅箔の浸漬時間は、形成する無機誘電体皮膜の厚みなどにより適宜に選定される。このようにして、第1の製造方法では、銅箔表面に既に形成されている酸化皮膜の上に有機誘電体皮膜が成膜され、また第2の製造方法では、クロメート層またはその水和物層を主体とする無機誘電体皮膜が成膜される。

【0029】第1の製造方法で成膜された有機誘電体皮膜は、前記した酸化皮膜を介して銅箔表面と結合しているので銅と直接結合して成膜された例えば有機キレート皮膜の場合に比べてその電気二重層容量は安定な状態になっている。そして、第1の製造方法においても、第2の製造方法においても、最上層に位置する皮膜の直下に位置する酸化皮膜(第1の製造方法の場合)や水和酸化物層(第2の製造方法の場合)が、銅箔環境において柔軟な保湿効果を発揮し、最上層の皮膜とともに負極活物質の上にパッシベーション皮膜を形成し、もって充放電サイクル寿命特性が向上するものと考えられる。

【0030】

【実施例】実施例1~14、比較例1~4

(1) 銅箔の製造

熱間圧延後の純銅板に、中間焼鈍を反復して施し、途中、溶剤脱脂と硫酸水溶液による酸洗・研磨を行い、更に充分な水洗を行ったのち最終仕上げ圧延により表1で示した厚みの圧延銅箔にした。

【0031】一方、硫酸100g/dm³、銅100g/dm³、

塩素イオン30ppm, から成る水溶液に、要求される表面粗さに対応してヒドロキシセルロースエーテル0~10ppm, または3-メルカプト1-プロパンスルホン酸ナトリウム0.5~1.5ppm, にかわ0~6ppmを添加して、浴温58℃, 電流密度50A/dm²の条件で電解し、Ti製回転ドラムの表面に銅を電着させ、連続的に巻き取るにより電解銅箔を製造した。このとき、めっき時間を変化させて表1で示した厚みにした。

【0032】について、これらの圧延銅箔と電解銅箔の両面につき、小坂研究所製の表面粗さ計(サーフコーダS E-30H)を用いて、Rz値を測定した。その結果を表1に示した。また、これら圧延銅箔と電解銅箔に関しては、次のようにして防錆処理を施した。

【0033】なお、防錆処理に先立ち、圧延銅箔の場合には、表面をトルエンなどを含む溶剤で洗浄する脱脂処理を行い、電解銅箔の場合には、製造後に十分な洗浄を行い、乾燥したのち、巻き取る前に連続的に防錆処理を*

*施した。

有機誘電体皮膜の形成の場合：表1で示したトリアゾール類で表示した濃度の水溶液を調製し、pH値を約5~6とし、室温下において前記水溶液に各銅箔を浸漬した。

【0034】無機誘電体皮膜の形成の場合：表1で示した濃度のCrO₃水溶液を調製し、室温下において前記水溶液に各銅箔を浸漬した。

防錆処理を施した各銅箔の両面については、(株)北電子製の直統式電気二重層容量測定器(連続10点自動測定式)により、電解液としては0.1N硝酸カリウムを用い、ステップ電流50μA/cm²の条件で電気二重層容量を測定し、その逆数(1/C)を算出した。その結果を表1に示した。

【0035】

【表1】

	銅 箔					防 錆 処 理		電気二重層容量の逆数 (1/C: cm ² /μF)	
	電 類	厚 み (μm)	表面粗さ (Rz)		銅箔の外観	用いた処理剤	処理剤の濃度 (重量%)	一方の面	他方の面
			一方の面	他方の面					
実施例 1	圧延	10	0.6	0.5	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	0.005	0.10	0.12
実施例 2	圧延	20	0.7	0.8	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	0.1	0.15	0.16
実施例 3	圧延	30	0.9	0.8	問題なく良好	トリルトリアゾール	0.1	0.18	0.16
実施例 4	圧延	10	0.4	0.6	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	1.0	0.28	0.30
実施例 5	電解	11	1.1	0.7	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	0.005	0.11	0.10
実施例 6	電解	14	2.4	1.6	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	0.05	0.21	0.18
実施例 7	電解	19	1.4	0.6	問題なく良好	トリルトリアゾール	1.0	0.27	0.30
実施例 8	電解	21	2.7	2.6	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	0.3	0.29	0.28
実施例 9	電解	35	2.1	2.5	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	0.3	0.17	0.16
実施例 10	電解	50	2.9	5.2	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	1.0	0.20	0.30
実施例 11	電解	14	1.2	0.7	問題なく良好	CrO ₃	1.0	0.11	0.13
実施例 12	電解	16	1.4	0.8	問題なく良好	CrO ₃	5.0	0.30	0.27
実施例 13	圧延	12	0.7	0.8	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	0.01	0.15	0.16
実施例 14	電解	14	2.4	1.6	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	0.01	0.21	0.18
比較例 1	圧延	12	0.7	0.8	スポット状の銅が発生	ベンゾトリアゾール	0.0001	0.08	0.07
比較例 2	電解	14	2.4	1.6	帯状変色が発生	ベンゾトリアゾール	0.0001	0.08	0.09
比較例 3	圧延	12	0.7	0.8	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	1.0	0.35	0.33
比較例 4	電解	14	2.4	1.6	問題なく良好	ベンゾトリアゾール	1.0	0.32	0.34

【0036】(2)電池の製造

LiCoO₂粉末90重量%, 黒鉛粉末7重量%, ポリフッ化ビニリデン粉末3重量%を混合し、その混合物にN-メチルピロリドンを経タノールに溶解して成る溶液を添加して混練し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを、厚み15μmのアルミニウム箔に均一に塗着したのちN₂雰囲気中で乾燥してエタノールを揮散せしめ、ついでロール圧延を行って、全体の厚みが100μmであるシートを成形した。そして、このシートを幅43mm, 長さ290mmに裁断したのち、その一端にアルミニウム箔のリード端子を超音波溶接して取り付け、正極とした。

【0037】一方、負極を次のようにして製造した。まず、負極製造に先立ち、表1で示した各銅箔を温度40℃, 相対湿度80%の大気雰囲気中に2日間放置して外観検査を行い、異常のないものを負極用集電体として選

定した。なお、このときの外観検査の結果は表1に示した。次に、導電材として以下のような炭素材を用意した。

【0038】炭素材1：平均粒径10μmの微細組織が無配向である黒鉛粉末。

炭素材2：メソフェーズを黒鉛化した粉末(平均粒径10μm)。

炭素材3：多数の微細孔を有する難黒鉛化性炭素粉末(平均粒径10μm)。

炭素材4：天然黒鉛粉末(平均粒径10μm)。

【0039】炭素材5：平均短径5μmの炭素繊維。

各炭素材90重量%, ポリフッ化ビニリデン粉末10重量%を混合し、その混合物にN-メチルピロリドンを経タノールに溶解して成る溶液を添加して混練し負極合剤ペーストを調製した。ついで、このペーストを表1で示した各銅箔の両面に均一に塗着した。このときのペース

ト内の炭素材の種類と銅箔との関係は表2で示したとおりである。

【0040】各ペーストが塗着されている銅箔をN₂雰囲気乾燥してエタノールを揮発せしめ、ついで、ロール圧延して全体の厚みが100 μ mであるシートを成形した。そして、このシートを幅43mm、長さ285mmに裁断したのち、その一端にニッケル箔のリード端子を超音波溶接して取り付け、負極とした。

【0041】以上のようにして製造した正極と負極の間に厚み25 μ mのポリプロピレン製のセパレータを挟み、全体を巻回したのちその巻回体を軟鋼表面にニッケルめっきが施されている電池缶の中に収容し、負極のリード端子を缶底にスポット溶接した。ついで、巻回体の上に絶縁板を置き、ガasketを挿入したのち、正極の*

*リード端子とアルミニウム製安全弁とを超音波溶接して接続し、炭酸プロピレンと炭酸ジエチルと炭酸エチレンとから成る非水電解液を電池缶の中に注入したのち前記安全弁に蓋を取り付け、外径14mm、高さ50mmの密閉構造のLiイオン二次電池を組み立てた。

【0042】(3) 電池特性の測定

以上の電池つき、充電電流50mAで4.2Vになるまで充電し、50mAで2.5Vになるまで放電することを1サイクルとする充放電サイクル試験を行った。初回充電時の電池容量とサイクル寿命を表2に示した。なお、表2のサイクル寿命は、電池の放電容量が300mAhを割り込んだときのサイクル数である。

【0043】

【表2】

	負 極		充放電サイクル特性	
	集電体として用いた銅箔の種類	炭素材の種類	初回充電時の電池容量(mAh)	サイクル寿命(サイクル数)
電池1	実施例1	炭素材1	489	496
電池2	実施例2	炭素材1	480	486
電池3	実施例3	炭素材1	425	445
電池4	実施例4	炭素材1	449	466
電池5	実施例5	炭素材1	472	490
電池6	実施例6	炭素材1	451	450
電池7	実施例7	炭素材1	436	445
電池8	実施例8	炭素材1	420	433
電池9	実施例9	炭素材1	412	417
電池10	実施例10	炭素材1	401	402
電池11	実施例11	炭素材1	475	465
電池12	実施例12	炭素材1	435	422
電池13	実施例13	炭素材2	505	490
電池14	実施例14	炭素材2	490	487
電池15	実施例13	炭素材3	501	505
電池16	実施例14	炭素材3	485	500
電池17	実施例13	炭素材4	507	499
電池18	実施例14	炭素材4	495	503
電池19	実施例13	炭素材5	498	460
電池20	実施例14	炭素材5	478	465
電池21	比較例3	炭素材1	385	347
電池22	比較例4	炭素材1	370	361

【0044】表1と表2から次のようなことが明らかとなる。

1. まず、表1から明らかなように、比較例1、比較例2はいずれも、実使用する前段で錆などを発生しているので、負極用集電体としては使用不能のものになっている。

【0045】2. 実施例の銅箔を負極集電体として用いた電池は、いずれも、初回充電時の電池容量が400mAhを超え、かつ、サイクル寿命も400サイクルを超えており、高容量・長寿命の電池になっている。なお、比較例3、比較例4を負極集電体とする電池は初回充電時の電池容量が400mAhを割り込み、しかもサイクル寿命も400サイクルに達しておらず、その放電特性は実施例の銅箔を用いた電池に比べて非常に劣ったものになっている。

【0046】3. 表2における電池1～20の充放電サイクル特性と表1における実施例1～14の銅箔の表面粗さを対比して明らかなように、銅箔の表面粗さが小さ

いほど電池特性は向上している。とくに、表面粗さ(R_z)が2.5 μ m以下になっている銅箔を負極集電体とする電池は、良好な充放電サイクル特性を示している。

【0047】4. 厚みが厚い銅箔を負極集電体として用いた電池(例えば電池9や電池10)は充放電サイクル特性が若干の低下しているが、これは全て同一形状の小型電池による特性の評価結果であり、厚みが厚いほど巻回体における電極面積が小さくなるからである。しかし、厚みの厚い銅箔は、大型電池に用いられる場合が多いが、そのときにおける実用上の電池特性は更に向上することになる。

【0048】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の銅箔は、それを負極集電体として用いると、そこに担持される負極合剤の組成が変化していたとしても、初回充電時の電池容量が大きく、充放電サイクル寿命も優れているジェリーロール型構造の非水溶媒二次電池を製造することができる。これは、銅箔表面における誘電体層の

11

厚みを、 $1/C$ 値で $0.1 \sim 0.3 \text{ cm}^2/\mu\text{F}$ に規定したこ

12

とによってもたらされる効果である。